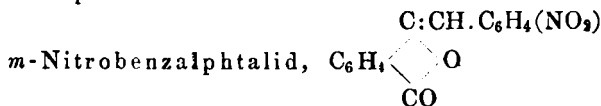


2. *p*-Nitrophenylelessigsäure und Phtalsäureanhydrid.

Je 10 g dieser Körper werden mit 0.2 g Natriumacetat gut gemischt und in einem Kölbchen mit Luftkühlrohr $\frac{1}{2}$ Stunde auf 175–180° erhitzt. Es entweichen Kohlensäure und Wasser. Der Kolbeninhalt wird nach dem Erkalten mit absolutem Alkohol ausgekocht und so lange ausgewaschen, bis ein citronengelber Rückstand resultirt. Aus Eisessig krystallisirt dieser in langen, stark lichtbrechenden, gelbbraunen Nadeln, die bei 222° schmelzen; zerrieben geben sie ein hellgelbes Pulver. Die Ausbeute betrug ca. 44 pCt. der Theorie.

Der Körper ist



0.2514 g Sbst.: 0.622 g CO₂, 0.0787 g H₂O. — 0.2492 g Sbst.: 12.4 ccm N (25°, 754 mm).

C₁₅H₉O₄N. Ber. C 67.42, H 3.37, N 5.24.

Gef. » 67.32, » 3.47, » 5.53.

Ich musste es bei der Darstellung dieses Körpers bewenden lassen, da die Versuche, ihn z. B. durch Behandlung mit Brom sowie Ammoniak umzusetzen, oder mit Zinn und Salzsäure resp. Jodwasserstoff und Phosphor zu reduciren, erfolglos blieben.

436. Johannes Thiele und Karl Jaeger: Ueber Abkömmlinge des Oxyhydrochinons.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Oxyhydrochinon-Tribenzoat.

Dasselbe ist leicht darstellbar durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxyhydrochinon bei Gegenwart von kohlensaurem oder ätzendem Alkali, oder von Pyridin. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden Blättchen vom Schmp. 120°, die merklich schwerer verseifbar sind als das Triacetat.

0.1741 g Sbst.: 0.4722 g CO₂, 0.0675 g H₂O.

C₂₇H₁₈O₆. Ber. C 73.97, H 4.11.

Gef. » 74.01, » 4.36.

Nitrirung des Oxyhydrochinons.

Oxyhydrochinon wird von concentrirter Salpetersäure leicht bis zu Oxalsäure oxydirt. Auch bei Anwendung des Triacetates geht die Reaction sehr leicht bis zur Bildung von Nitransilsäure. Trägt

man z. B. 3 g Triacetat unter guter Kühlung in ein Gemisch von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure und 3 ccm concentrirter Salpetersäure ein, so erstarrt der Kolbeninhalt allmählich zu einem Brei von Nitransäure, welche nach vorsichtigem Umkrystallisiren und Entwässern bei 172° verpufft. Sie wurde als Kaliumsalz analysirt.

0.1838 g Sbst.: 0.1035 g K_2SO_4 . — 0.1590 g Sbst.: 0.1379 g CO_2 , 0.0030 g H_2O . — 0.1910 g Sbst.: 16.2 qcm N (20°, 722 mm).

$C_6O_8N_2K_2$. Ber. C 23.53, H 0.00, N 9.15, K 25.49.

Gef. » 23.65, » 0.21, » 9.28, » 25.30.

Auch wenn man das Triacetat im Exsiccator über rauchender Salpetersäure stehen lässt, scheidet sich aus der Anfangs zerflossenen Masse nach einiger Zeit Nitransäure aus, die durch ihre charakteristischen Eigenschaften und die Analyse des Kaliumsalzes identificirt wurde. (Ber. C 23.53, H 0.00, K 25.49. Gef. C 23.58, H 0.28, K 25.15.)

Die einfache Nitrirung des Oxyhydrochinons gelang nur bei Gegenwart von viel Essigsäureanhydrid. Man erhält so das

Nitro-oxy-hydrochinon-triacetat.

20 g Oxyhydrochinontriacetat werden in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt. Unter sehr guter Kühlung mit Kältemischung und Umrühren (Turbine) lässt man ein gekühltes Gemisch von 10 ccm rauchender Salpetersäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid in 10–15 Minuten einlaufen. Dann giesst man in 500 ccm Eiswasser und rührt 1–2 Stdn., wobei sich das Nitroderivat in weissen Flocken abscheidet. Ausbeute 3–3.5 g. Zur Reinigung löst man in Eisessig, fällt mit Wasser und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Lange, weisse Nadeln vom Schmp. 107–108°.

0.1726 g Sbst.: 0.3064 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1593 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{12}H_{11}O_8N$. Ber. C 48.48, H 3.70, N 4.71.

Gef. » 48.42, » 3.98, » 4.92.

Nitro-oxy-hydrochinon.

Das Triacetat wird von Säuren oder Alkalien sehr leicht verseift. Vortheilhaft kocht man mit wenig verdünnter Salzsäure einige Minuten und krystallisirt den beim Erkalten in rothgelben Krystallen ausgeschiedenen Nitrokörper aus verdünntem Alkohol um. Beim Erhitzen tritt von 200° ab Braunfärbung, bei 220° völlige Zersetzung ein.

0.1765 g Sbst.: 0.2727 g CO_2 , 0.0491 g H_2O . — 0.1606 g Sbst.: 12.0 ccm N (17°, 719 mm).

$C_6H_5O_5N$. Ber. C 42.11, H 2.92, N 8.18.

Gef. » 42.14, » 3.09, » 8.19.

Nitrooxyhydrochinon löst sich in Wasser mit gelber, in Alkalien mit tiefrother Farbe. Die wässrige Lösung wird von Kaliumbichromat braunroth, von Eisenchlorid schwarzbraun gefärbt. Zinkstaub färbt die wässrige Lösung, besonders in der Wärme, intensiv orange-roth, beim Stehen scheiden sich unter Entfärbung braunrothe Flocken aus, mit Salzsäure tritt Entfärbung ein.

Verreibt man Nitrooxyhydrochinon mit Brom, so erhält man nach Verjagen des überschüssigen Broms das schon von Barth und Schreder¹⁾ aus Oxyhydrochinon dargestellte Tribromoxychinon, mit allen in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Schmp. 210°.

0.2201 g Sbst.: 0.3453 g AgBr.

$C_6H_3O_3Br_3$. Ber. Br 66.48. Gef. Br 66.76.

Salpeterschwefelsäure verwandelt das Nitrooxyhydrochinon in Nitransilsäure. Die leichte Beweglichkeit der Nitrogruppe, wie sie sich in der Bildung des Tribromoxychinons zu erkennen giebt, gestattet aber nicht, aus der Bildung der Nitransilsäure einen Schluss auf die Stellung der Nitrogruppe im Nitrooxyhydrochinon zu ziehen.

Dibrom-nitro-oxy-hydrochinon.

In Schwefelkohlenstoff suspendirtes Nitrooxyhydrochinon wird mit überschüssigem Brom 2 Tage stehen gelassen; dann filtrirt man und kocht mit Ligroin aus, welches beim Erkalten das Dibromderivat in gelben Flocken absetzt. Der ungelöste Rückstand wird nochmals bromirt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol erhält man die Verbindung als citronengelbes Pulver, welches aus mikroskopischen Nadelchen besteht. Beim Erhitzen tritt von 140° ab bräunliche Färbung ein. Schmp. 164° (Zers.) Löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer in Benzol, Chloroform, Ligroin.

0.1623 g Sbst.: 0.1849 g AgBr. — 0.1631 g Sbst.: 6.6 ccm N (10° 698 mm).

$C_6H_3O_5NBr_2$. Ber. Br 48.63, N 4.26.

Gef. » 48.47, » 4.44.

Tribrom-oxy-hydrochinon.

Dasselbe ist leicht aus dem nach Barth und Schreder dargestellten Tribromoxychinon zu erhalten, indem man dieses in Benzol löst, ein wenig Wasser zusetzt und Schwefeldioxyd einleitet. Aus Benzol umkrystallisirt, bildet es etwas röthliche Nadelchen, die sich bei 110° dunkel färben und um 120° unter völliger Zersetzung schmelzen.

0.1907 g Sbst.: 0.1371 g CO_2 , 0.0171 g H_2O . — 0.1773 g Sbst.: 0.2763 g AgBr.

$C_6H_3O_3Br_3$. Ber. C 19.83, H 0.83, Br 66.11.

Gef. » 19.61, » 1.00, » 66.31.

¹⁾ Monatsh. für Chem. 5, 593 [1884].

Durch Salpetersäuredämpfe wird die Verbindung sofort wieder in Tribromoxchinon verwandelt.

Triacetat. In der gewöhnlichen Weise mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Alkohol krystallisirt, bildet es weisse Nadeln vom Schmp. 189° .

0.2135 g Subst.: 0.2295 g CO_2 , 0.0378 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{Br}_3$. Ber. C 29.45, H 1.84.

Gef. » 29.32, » 1.97.

Oxy-hydrochinon-carbonsäure.

Ein Kolben, der 90 g Natriumbicarbonat und 200 g Wasser enthält, wird mit Rückflusskühler versehen, dessen Ausgang durch ein Quecksilberventil gesperrt ist. Dann verdrängt man die Luft vollkommen durch Kohlensäure, lässt durch einen Tropftrichter eine Lösung von 25 g Oxyhydrochinon in 50 g Wasser zufließen und erhitzt unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden auf lebhaft siedendem Wasserbade. Schliesslich giebt man durch den Tropftrichter einen geringen Ueberschuss Schwefelsäure zu und lässt erkalten. Die ausgeschiedene hellgelbe Säure (10—11 g) wird aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, doch bleibt sie auch dabei meist schwach röthlich. Sie bildet Nadeln, die in Alkohol, Aceton, verdünnter Essigsäure und heissem Wasser leicht, in Essigester schwerer löslich sind. Schmp. $217\text{—}218^{\circ}$, nachdem schon von 210° ab Zersetzung begonnen hat. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, welches im Toluolbade fortgeht.

0.1920 g Subst. (lufttrocken): 0.3322 g CO_2 , 0.0707 g H_2O . — 0.1840 g Subst. (lufttrocken): 0.3166 g CO_2 , 0.0676 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 46.93, H 3.91.

Gef. » 47.19, 46.93, » 4.09, 4.08.

0.1700 g Subst. (bei 105° getrocknet): 0.3073 g CO_2 , 0.0581 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$. Ber. C 49.41, H 3.53.

Gef. » 49.30, » 3.80.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Oxyhydrochinoncarbonsäure mit gelbgrüner Farbe, die im Wasserbade unter Entweichen von schwelliger Säure allmählich olivengrün wird. Mit Barytwasser färbt sich die wässrige Lösung der Säure roth, bei längerem Stehen verblasst die Farbe unter Ausscheidung eines schmutzig grauen Niederschlages. Eisenchlorid giebt, je nach der Menge, eine bald verschwindende blaue bis rothe Färbung, mehr Eisenchlorid färbt braun. Silbernitrat wird schon in der Kälte reducirt.

Durch Erhitzen des Oxyhydrochinons mit Bicarbonat im Rohr nach Senhofer und Brunner lässt sich die Säure nicht gewinnen.

Auch im evacuirten Rohr trat stets Dunkelfärbung und starke Verschmierung ein.

Oxyhydrochinoncarbonsäuretriäacetat. Man übergiesst die Säure mit Essigsäureanhydrid, fügt einen Tropfen Schwefelsäure hinzu und fällt das Acetat mit Wasser aus. Weisse, sehr feine Tafeln und Nadeln, welche, aus Benzol oder Toluol krystallisirt, bei 162–163° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Essigester und Chloroform.

0.1606 g Sbst.: 0.3089 g CO₂, 0.0603 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₈. Ber. C 52.70, H 4.05.

Gef. » 52.46, » 4.17.

Reduction des Oxyhydrochinons.

10 g Oxyhydrochinon in 100 g Wasser werden in der Siedehitze unter Durchleiten von Wasserstoff allmählich mit 250 g Natriumamalgam von 3 pCt. versetzt. Nach dem Verbrauch des Amalgams wird angesäuert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Dasselbe hinterlässt weisse Krystalle, die, aus Benzol oder Essigester krystallisirt, bei 104° schmelzen und durch ihre Reactionen sich als das Dihydroresorcin von Merling¹⁾ zu erkennen geben. Ausbeute 3 g.

0.1616 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₆H₆O₂. Ber. C 64.28, H 7.14.

Gef. » 64.27, » 7.34.

Das Condensationsproduct mit Formaldehyd²⁾ schmolz bei 134° (C₁₃H₁₆O₄. Ber. C 66.08, H 6.78. Gef. C 65.97, H 6.98.)

Die mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit giebt an Essigester noch ein gelbes, dickes Oel ab, welches weder krystallisirte, noch bis jetzt krystallisirbare Derivate lieferte. Vielleicht liegt hier ein Hydroderivat des Oxyhydrochinons vor. Man erhält dieses Oel ausschliesslich, wenn man in der Kälte reducirt, unter Durchleiten von Kohlensäure.

Auch die Oxyhydrochinoncarbonsäure giebt bei der Reduction Dihydroresorcin, neben dem gelben Oel und unveränderter Säure, in wechselnden Mengen je nach den Bedingungen der Reduction.

Die Bildung des Dihydroresorcins aus Oxyhydrochinon ist analog der von Tiemann und G. de Laire³⁾ beobachteten Umwandlung

des Iretols $\text{HO} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OH} \end{array} \text{OCH}_3$ in Phloroglucin. Vermuthlich wird beim

Iretol wie bei dem Oxyhydrochinon zuerst ein Dihydroderivat gebildet; durch Abspaltung von Methylalkohol resp. Wasser entsteht

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 28 [1894].

²⁾ Merling, Ann. d. Chem. 278, 31 Anm. [1894].

³⁾ Diese Berichte 26, 2026 [1893].

Phloroglucin, resp. Resorcin, welch' Letzteres unter unseren Reaktionsbedingungen weiter zu Dihydroresorcin reducirt wird.

Reductionsversuche mit Pyrogallol.

Pyrogallol, in gleicher Weise wie das Oxyhydrochinon mit Natriumamalgam behandelt, bleibt unverändert und kann fast vollkommen wiedergewonnen werden, ein einigermaassen überraschendes Resultat, nachdem auch das dritte Trioxybenzol, das Phloroglucin, von W. Wislicenus¹⁾, allerdings unter etwas anderen Bedingungen, in neutraler Lösung, sogar bis zum Hexahydroderivat sich reduciren liess.

Führt man die Reduction des Pyrogallols im Kohlensäurestrom aus, so erhält man etwa ein Drittel als die bekannte Pyrogallolcarbonsäure ($C_7H_6O_5 + \frac{1}{3}H_2O$. Ber. C 47.73, H 3.79. Gef. C 47.87, H 3.92), der Rest wird auch hier unverändert wiedergewonnen.

437. Johannes Thiele und Richard Escales: Ueber Condensationsproducte des 2.4-Dinitrotoluols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Dass *o*- und *p*-Nitrotoluol sich durch Aethylat mit Oxal-ester condensiren lassen, hat Reissert²⁾ vor einiger Zeit nachgewiesen. Später haben Angeli und Angelico³⁾ *p*-Nitrotoluol mit Amylnitrit zu *p*-Nitrobenzaldoxim condensirt, und Lapworth⁴⁾ hat die gleiche Reaction mit *o*-Nitrotoluol ausgeführt. Bei dem 2.4-Dinitrotoluol ist wegen seiner schnellen Veränderlichkeit durch Alkalien die Verwendung derselben als Condensationsmittel nicht gut angängig; wir fanden aber, dass die Anwesenheit zweier Nitrogruppen die Wasserstoffatome des Methyls so leicht beweglich macht, dass sogar ein so schwaches Condensationsmittel wie Piperidin gestattet, Dinitrotoluol mit Benzaldehyd und seinen Abkömmlingen unter Bildung nitrirter Stilbene in Reaction zu bringen. Statt Piperidin sind auch, allerdings mit geringeren Ausbeuten, andere alkalisch reagirende Amine, wie Diäthylamin, Triäthylamin und Ammoniak, verwendbar. Als unwirksam erwiesen sich Anilin, Dimethylanilin, Hydrobenzamid, Benzalazin und Hydrazin. Dass Letzteres trotz seiner alkalischen Reaction nicht wirksam ist, erklärt sich daraus, dass es mit Benzaldehyd sofort das unwirksame Benzalazin bildet.

¹⁾ Diese Berichte 27, 357 [1894].

²⁾ Diese Berichte 30, 1030 [1897].

³⁾ Chem. Centralbl. 1899, II, 371.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1900, I, 1273.